

## PATENT COOPERATION TREATY

PCT

From the INTERNATIONAL BUREAU

NOTIFICATION OF THE RECORDING  
OF A CHANGE(PCT Rule 92bis.1 and  
Administrative Instructions, Section 422)

To:

ZIEBIG, Marlene, K.  
Schützenstrasse 15-17  
D-10117 Berlin  
ALLEMAGNE

Date of mailing (day/month/year) 29 March 2000 (29.03.00)	IMPORTANT NOTIFICATION
Applicant's or agent's file reference P54598PC-Zie	
International application No. PCT/EP99/05272	International filing date (day/month/year) 23 July 1999 (23.07.99)

1. The following indications appeared on record concerning:		
<input type="checkbox"/> the applicant	<input type="checkbox"/> the inventor	<input checked="" type="checkbox"/> the agent
<input type="checkbox"/> the common representative		
Name and Address ZIEBIG, Marlene, K. Lützowplatz 11-13 D-10785 Berlin Germany	State of Nationality	State of Residence
	Telephone No. 030 264 13 30	
	Facsimile No. 030 264 18 38	
	Teleprinter No.	
2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the following change has been recorded concerning:		
<input type="checkbox"/> the person	<input type="checkbox"/> the name	<input checked="" type="checkbox"/> the address
<input type="checkbox"/> the nationality		
<input type="checkbox"/> the residence		
Name and Address ZIEBIG, Marlene, K. Schützenstrasse 15-17 D-10117 Berlin Germany	State of Nationality	State of Residence
	Telephone No. 030 264 13 30	
	Facsimile No. 030 264 18 38	
	Teleprinter No.	
3. Further observations, if necessary: <b>The new address of the agent on the demand has been considered by the International Bureau as a request for recording a change under Rule 92bis. In case of disagreement, the applicant should immediately notify the International Bureau accordingly.</b>		
4. A copy of this notification has been sent to:		
<input checked="" type="checkbox"/> the receiving Office	<input type="checkbox"/> the designated Offices concerned	
<input type="checkbox"/> the International Searching Authority	<input checked="" type="checkbox"/> the elected Offices concerned	
<input checked="" type="checkbox"/> the International Preliminary Examining Authority	<input type="checkbox"/> other:	

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer  S. De Michiel
Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Telephone No.: (41-22) 338.83.38

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF THE RECORDING  
OF A CHANGE(PCT Rule 92bis.1 and  
Administrative Instructions, Section 422)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

ZIEBIG, Marlene, K.  
Gulde Hengelhaupt Ziebig  
Schützenstrasse 15-17  
D-10117 Berlin  
ALLEMAGNE

Date of mailing (day/month/year) 03 April 2000 (03.04.00)	<b>IMPORTANT NOTIFICATION</b>
Applicant's or agent's file reference P54598PC-Zie	
International application No. PCT/EP99/05272	
	International filing date (day/month/year) 23 July 1999 (23.07.99)

1. The following indications appeared on record concerning:	
<input type="checkbox"/> the applicant	<input type="checkbox"/> the inventor
<input checked="" type="checkbox"/> the agent	<input type="checkbox"/> the common representative
Name and Address ZIEBIG, Marlene, K. Schützenstrasse 15-17 D-10117 Berlin Germany	State of Nationality
	State of Residence
	Telephone No. 030 264 13 30
	Facsimile No. 030 264 18 38
Teleprinter No.	
2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the following change has been recorded concerning:	
<input type="checkbox"/> the person	<input checked="" type="checkbox"/> the name
<input type="checkbox"/> the address	<input type="checkbox"/> the nationality
<input type="checkbox"/> the residence	
Name and Address ZIEBIG, Marlene, K. Gulde Hengelhaupt Ziebig Schützenstrasse 15-17 D-10117 Berlin Germany	State of Nationality
	State of Residence
	Telephone No. 030 264 13 30
	Facsimile No. 030 264 18 38
Teleprinter No.	
3. Further observations, if necessary:	
4. A copy of this notification has been sent to:	
<input checked="" type="checkbox"/> the receiving Office	<input type="checkbox"/> the designated Offices concerned
<input type="checkbox"/> the International Searching Authority	<input checked="" type="checkbox"/> the elected Offices concerned
<input checked="" type="checkbox"/> the International Preliminary Examining Authority	<input type="checkbox"/> other:

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer N. Lindner
Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Telephone No.: (41-22) 338.83.38

**THIS PAGE BLANK (USP16)**

## PATENT COOPERATION TREATY

PCT

## NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Assistant Commissioner for Patents  
United States Patent and Trademark  
Office  
Box PCT  
Washington, D.C.20231  
ETATS-UNIS D'AMERIQUE

in its capacity as elected Office

<b>Date of mailing (day/month/year)</b> 29 March 2000 (29.03.00)	
<b>International application No.</b> PCT/EP99/05272	<b>Applicant's or agent's file reference</b> P54598PC-Zie
<b>International filing date (day/month/year)</b> 23 July 1999 (23.07.99)	<b>Priority date (day/month/year)</b> 30 July 1998 (30.07.98)
<b>Applicant</b> ROJAS-CHAPANA, José et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:

10 February 2000 (10.02.00)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:2. The election ☒ was☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

<b>The International Bureau of WIPO</b> 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	<b>Authorized officer</b> S. De Michiel
Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Telephone No.: (41-22) 338.83.38

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

# VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

## PCT

REC'D 26 MAY 2000

WIPO PCT

## INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)



Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts P54598PC-Zie	<b>WEITERES VORGEHEN</b> siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsbericht (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP99/05272	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 23/07/1999	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Tag) 30/07/1998
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK C22B3/18		
Anmelder HAHN-MEITNER-INSTITUT BERLIN GmbH et.al.		

- Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationale vorläufigen Prüfung beauftragte Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.
- Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 4 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.
  - ☐ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).

Diese Anlagen umfassen insgesamt Blätter.

3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:

- I ☒ Grundlage des Berichts
- II ☐ Priorität
- III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- V ☒ Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderische Tätigkeit und der gewerbliche Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- VI ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen
- VII ☐ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- VIII ☐ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags  10/02/2000	Datum der Fertigstellung dieses Berichts  24.05.2000
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:   Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter  Bureau, J-L  Tel. Nr. +49 89 2399 8454 

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

---



**I. Grundlage des Berichts**

1. Dieser Bericht wurde erstellt auf der Grundlage (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt, weil sie keine Änderungen enthalten.*):

**Beschreibung, Seiten:**

1-6                      ursprüngliche Fassung

**Patentansprüche, Nr.:**

1-8                      ursprüngliche Fassung

**Zeichnungen, Blätter:**

1/1                      ursprüngliche Fassung

2. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- ☐ Beschreibung,      Seiten:  
☐ Ansprüche,          Nr.:  
☐ Zeichnungen,      Blatt:

3. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)):

4. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

**V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung**

**1. Feststellung**

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche	1-8
	Nein: Ansprüche	
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche	1-8
	Nein: Ansprüche	
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche	1-8
	Nein: Ansprüche	

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

---

2. Unterlagen und Erklärungen

**siehe Beiblatt**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**Zu Punkt V**

**Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung**

Es wird auf das folgende Dokument verwiesen:

D1: US-A-2 829 964

**Patentanspruch 1** ist gegenüber der Druckschrift D1 abgegrenzt.

Im Vergleich mit dem aus der Druckschrift D1 bekannten Verfahren besteht die Aufgabe der Erfindung darin, ein Laugungsverfahren mit verbesserter Auflösungsrate zur Verfügung zu stellen, bei dem keine umweltschädigenden Zusätze verwendet werden.

Der Gegenstand des Anspruchs 1 ist somit neu (Artikel 33 (2) PCT).

Zur Lösung der obigen Aufgabe wird erfindungsgemäß eine Laugungsflüssigkeit verwendet, welche eine Aminosäure ausgewählt aus Cystein, Methionin oder Derivaten oder ein Gemisch dieser Verbindungen enthält.

Diese Lösung ist aus dem Stand der Technik weder bekannt noch nahegelegt.

Daher erfüllt der Gegenstand des Anspruchs 1 auch die Erfordernisse bezüglich erfinderischer Tätigkeit (Artikel 33 (3) PCT). Er ist auch industriell anwendbar (Artikel 33(4) PCT).

Die **Ansprüche 2 bis 8** sind vom Anspruch 1 abhängig und erfüllen damit ebenfalls die Erfordernisse des PCT.

**THIS PAGE BLANK (USPTO:**

M.H

**PCT**WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation <sup>7</sup> :  C22B 3/18	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 00/06785</b>  (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 10. Februar 2000 (10.02.00)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/05272 (22) Internationales Anmeldedatum: 23. Juli 1999 (23.07.99)  (30) Prioritätsdaten: 198 36 078.9 30. Juli 1998 (30.07.98) DE  (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HAHN-MEITNER-INSTITUT BERLIN GMBH [DE/DE]; Glienicke Strasse 100, D-14109 Berlin (DE).  (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): ROJAS-CHAPANA, José [CL/DE]; Brunnenstrasse 129, D-13355 Berlin (DE). TRIB- UTSCH, Helmut [DE/DE]; Alsenstrasse 24, D-14109 Berlin (DE).  (74) Anwälte: ZIEBIG, Marlene, K. usw.; Lützowplatz 11-13, D-10785 Berlin (DE).	(81) Bestimmungsstaaten: AU, US, ZA, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  <b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> <i>Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen</i> <i>Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen</i> <i>eintreffen.</i>	
(54) Title: METHOD FOR LEACHING SULFIDE-CONTAINING MATERIALS WITH MICROORGANISMS AND USE OF SULPHUR-CONTAINING AMINO ACIDS IN LEACHING WITH MICROORGANISMS (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR MIKROBIELLEN LAUGUNG VON SULFIDHALTIGEN MATERIALIEN UND VERWENDUNG VON SCHWEFELHALTIGEN AMINOSÄUREN BEI DER MIKROBIELLEN LAUGUNG (57) Abstract <p>The inventions relates to an effective and environmentally friendly method for leaching sulfide-containing materials, especially sulphide ores such as e.g., pyrite, marcassite, chalkopyrite, bornite or covellin with microorganisms. The method is characterised in that sulphur-containing amino acids or their derivatives are added to the aqueous leaching liquid. The invention also relates to the use of sulphur-containing amino acids or their derivatives in the leaching of sulfide-containing materials with microorganisms, especially the leaching of pyrite.</p> (57) Zusammenfassung <p>Die Erfindung betrifft ein effektives und umweltschonendes Verfahren zur mikrobiellen Laugung von sulfidhaltigen Materialien, insbesondere von Sulfiderzen wie z.B. Pyrit, Markasit, Chalkopyrit, Bornit oder Covellin, das dadurch gekennzeichnet ist, daß der wäßrigen Laugungsflüssigkeit schwefelhaltige Aminosäuren oder deren Derivate zugesetzt werden. Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung von schwefelhaltigen Aminosäuren oder deren Derivaten bei der mikrobiellen Laugung sulfidhaltiger Materialien, insbesondere bei der Laugung von Pyrit.</p>		

### LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						



---

Verfahren zur mikrobiellen Laugung von sulfid-  
haltigen Materialien und Verwendung von schwefel-  
5      haltigen Aminosäuren bei der mikrobiellen  
Laugung

---

10

**Beschreibung**

15

20

Die Erfindung betrifft ein effektives und umwelt-  
schonendes Verfahren zur mikrobiellen Laugung von  
sulfidhaltigen Materialien, insbesondere von Sulfid-  
erzen wie z. B. Pyrit, Markasit, Chalkopyrit, Bornit  
oder Covellin, das dadurch gekennzeichnet ist, daß der  
wäßrigen Laugungsflüssigkeit schwefelhaltige Aminosäu-  
ren oder deren Derivate zugesetzt werden. Gegenstand  
der Erfindung ist auch die Verwendung von schwefel-  
haltigen Aminosäuren oder deren Derivaten bei der  
mikrobiellen Laugung sulfidhaltiger Materialien, insbe-  
sondere bei der Laugung von Pyrit.

25

30

35

Die mikrobielle Laugung ist ein bekanntes Verfahren der  
Biohydrometallurgie zum Herauslösen von Metallen aus  
Erzen und anderen mineralischen Rohstoffen durch  
Einwirkung von Mikroorganismen. Eine zentrale Rolle im  
Chemismus der Erzlaugung spielen die obligat chemo-  
lithoautotrophen *Thiobacillus*-Arten wie *T.ferrooxidans*  
und *T.thiooxidans*, deren Energiequellen Sulfide, ele-  
mentarer Schwefel und lösliche Thiosulfate sind, alter-  
nativ aber auch Eisen(II)-Ionen sein können. In jedem  
Fall führt die mikrobielle Einwirkung bis zum Sulfat.  
Beispielhaft sei hierzu US 2.829.964 erwähnt, das einen  
cyclischen Laugungsprozeß unter Verwendung von eisen-

oxidierenden Bakterien beschreibt. Hierbei wird das Erz mit einer bakteriell gewonnenen schwefelsauren Fe(III)-Sulfat-Lösung gelaugt. Danach werden Lauge und Gangart getrennt, der Metallgehalt der Lauge extrahiert und die Fe(II)-haltige Endlauge wieder bakteriell oxidiert.

In der Literatur werden auch eine Reihe von Verfahren zur Verbesserung der Erzlaugung, insbesondere zur Steigerung der Laugungsgeschwindigkeit, vorgeschlagen, die vor allem die Verwendung von oberflächenaktiven Substanzen vorsehen (D.W. Duncan, P.C. Trussell and C.C. Walden, Leaching of Chalcopyrite with *Thiobacillus ferrooxidans*: Effect of Surfactants and Shaking, 1964, *Applied Microbiology*, 12(2) 122-126; I. Palencia, F. Carranza and J. Pereda, Influence of block Copolymers on the Microbiological Leaching of Pyrites by Discontinuous Operation, 1984, *Tenside Detergents*, 21(2) 90-93; N. Wakao, M. Mishina, Y. Sakurai and H. Shiota, Bacterial Pyrite oxidation III. Adsorption of *Thiobacillus ferrooxidans* cells on solid Surfaces and its Effects on Iron Release from pyrite, 1984, *J. Gen. Appl. Microbiol.*, 30, 63-67).

Es wird angenommen, daß diese Substanzen - hauptsächlich Tenside oder Polysaccharide sowie Peptide oder Proteine - den Kontakt zwischen den Bakterien und dem Sulfid verbessern und so der Angriff der Bakterien erleichtert wird.

Die verwendeten Tenside haben allerdings den Nachteil, daß sie biologisch nicht oder nur schwer abbaubar sind und keine umweltschonenden Substanzen darstellen. Peptide und Proteine als grenzflächenaktive Verbindungen zeigen umstrittene Wirkungen beim Laugungsverfahren.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es deshalb, ein effektives Laugungsverfahren mit verbesserter Auflösungsrate zur Verfügung zu stellen, bei dem keine umweltschädigenden Zusätze verwendet werden.

Es wurde nun überraschend gefunden, daß der bakterielle Angriff der *Thiobacillus*-Spezies auf die sulfidhaltigen Materialien stark beschleunigt werden kann, wenn der wäßrigen Laugungsflüssigkeit eine Aminosäure ausgewählt aus Cystein, Methionin oder deren Derivaten oder ein Gemisch dieser Verbindungen in niedriger Konzentration zugesetzt wird.

Als Derivate, die im erfindungsgemäßen Laugungsverfahren eingesetzt werden können, kommen insbesondere das Homocystein und Amide oder Ester vom Cystein, Methionin oder Homocystein in Frage. Das Homocystein ist ein Abkömmling des Methionins, bei dem die Methylgruppe an Schwefel durch Wasserstoff ersetzt ist, so daß das Homocystein ebenso wie das Cystein eine Sulfhydrylgruppe aufweist. Erfindungsgemäß können sowohl die Racemate als auch die optische aktiven Formen der Aminosäuren zur Anwendung kommen.

Es hat sich gezeigt, daß eine optimale Wirkung dann erreicht wird, wenn die Konzentration der zugesetzten Aminosäure(n) oder deren Derivate in der wäßrigen Laugungsflüssigkeit klein ist und insbesondere  $8 \cdot 10^{-3}$  M nicht überschreitet. Besonders bevorzugt sind Konzentrationen von  $8 \cdot 10^{-4}$  bis  $8 \cdot 10^{-5}$  M. Der pH-Wert der Laugungsflüssigkeit wird auf 1,0-4,0 eingestellt, vorzugsweise auf 1,5-2,0 und besonders bevorzugt auf 1,6. Die Einstellung erfolgt mittels geeigneter Pufferlösungen, beispielsweise dem Tuovinen-Puffer (Arch. Mikrobiol. 88, 285-298 (1973)).

Für die Durchführung des Laugungsverfahrens gibt es erfindungsgemäß zwei Möglichkeiten. Zum einen kann die Laugungsflüssigkeit sowohl die *Thiobacillus*-Species als auch die schwefelhaltigen Aminosäuren bzw. deren Derivate beinhalten. Diese Ausführungsform ist bevorzugt. Alternativ ist es auch möglich, daß als Laugungsflüssigkeit lediglich die verdünnte Aminosäurelösung dient und die Thiobacillen erst der ablaufenden und rezyklierten Flüssigkeit (z. B. außerhalb der Halde) zugefügt werden. Von diesen beiden Möglichkeiten unberührt bleiben die dem Fachmann gut bekannten prinzipiellen Methoden der Erzlaugung, die Hang-, Halden- oder in-situ-Laugung. Das erfindungsgemäße Verfahren ist auf alle drei Erzlaugungsverfahren in der Praxis anwendbar.

Als *Thiobacillus*-Species ist erfindungsgemäß *T. ferrooxidans* bevorzugt. Dieser Stamm ist acidophil und kommt in sauren Wässern von Erzbergwerken vor. Detaillierte Untersuchungen zum Wachstum dieses Stammes sind ebenfalls in Arch. Mikrobiol. 88, 285-298 (1973) von Tuovinen O.H. et al. beschrieben.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren steht damit eine effektive Methode zur Erzlaugung, insbesondere von Pyrit, zur Verfügung, die im Gegensatz zu den jetzigen Methoden, wie beispielsweise der Cyanidlaugung, keine Gefahr für das ökologische Gleichgewicht der Umgebung bedeutet. Die erfindungsgemäß eingesetzten Aminosäuren und ihre Derivate sind umweltschonende und billige Ausgangsprodukte. Sie werden in sehr geringen Konzentrationen eingesetzt und bewirken eine wesentliche Verbesserung der bakteriellen Auflösung von metallischen Sulfiden (z. B.  $\text{FeS}_2$ ). Das erfindungsgemäße Verfahren erlaubt somit beispielsweise eine Beschleunigung der mikrobiellen Kupfer- oder Goldgewinnung aus Pyriterzen.

Gegenstand der Erfindung ist auch die neue Verwendung von schwefelhaltigen Aminosäuren, deren Derivaten oder deren Gemischen bei der mikrobiellen Laugung von sulfidhaltigen Materialien, insbesondere von Sulfiderzen.

Nachfolgend soll die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert werden.

## Ausführungsbeispiele

### Beispiel 1:

*Präparation von Pyritschichten mittels Niederdruck-MOCVD-Anlage (Metal Organic Chemical Vapor Deposition)*

Bei der metallorganischen chemischen Gasphasenabscheidung (MOCVD) handelt es sich um ein Verfahren zur Präparation von dünnen Polykristallen und epitaktischen Schichten. Dabei werden die Schichten aus der Gasphase abgeschieden. Als Ausgangsstoffe (Precursoren) dienen meist metallorganische Verbindungen. Der Abscheidevorgang läuft wie folgt ab: Ein Trägergas wird durch sogenannte Bubbler geleitet. Im Bubbler befinden sich die metallorganischen Verbindungen in flüssiger oder fester Form. Die Ausgangsstoffe werden dadurch in das Trägergas aufgenommen. Das Trägergas transportiert die Ausgangsverbindungen an einem geheizten Substrat vorbei. Die Ausgangsverbindungen enthalten die Elemente, mit denen die Schicht gebildet werden soll. In einer Reaktion zersetzen sich die Verbindungen über der Substratoberfläche. Dadurch werden die zur Schichtbildung beitragenden Elemente freigesetzt. Diese lagern sich an der Substratoberfläche an und bilden somit die Schicht. Die überschüssigen Zerfallsprodukte werden mit dem Trägergas der Abluft zugeführt. Für das vorliegende

Beispiel wurden die Pyritschichten mit der MOCVD-Anlage präpariert wie sie in „Solar Energy Materials and Solar Cells“ 1993, 29, 289-370 beschrieben ist. Als geeigneter Schwefelprecursor wurde elementarer Schwefel verwendet. Als Eisenprecursor wurde zur Präparation von Pyrit Eisenpentacarbonyl  $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$  verwendet.

### Beispiel 2:

*Beschleunigung der bakteriellen Auflösung der Pyritschichten mit Thiobacillus ferrooxidans in Gegenwart von Cystein*

Jeweils  $1 \text{ cm}^2$  der gemäß Beispiel 1 unter Verwendung von elementarem Schwefel als Precursor präparierten Pyritschichten von 100 nm Dicke (als  $\text{S}^0\text{-FeS}_2$  bezeichnet) wurden in einer in-situ Pyrit-Kulturkammer mit je 300  $\mu\text{l}$  der wäßrigen Lösungen bzw. Suspensionen aus *Thiobacillus ferrooxidans*-Zellen und Cystein in Konzentrationen von  $8 \cdot 10^{-2}$  bis  $8 \cdot 10^{-5} \text{ M}$  versetzt. Der pH-Wert der Lösungen wurde mittels Tuovinen-Puffer auf 1,6 eingestellt (für 1 Liter :  $\text{KH}_2\text{PO}_4 = 0,4 \text{ g}$ ,  $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O} = 0,4 \text{ g}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 = 0,4 \text{ g}$ ,  $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O} = 33,3 \text{ g}$ , ohne Zugabe von Eisen(II)) [vgl. Tuovinen und Kelly in „Arch. Mikrobiol. 88, 285-298 (1973)“].

In Abb. 1 ist der Pyritkorrosionsgrad (oder die Auflösungsrate) in [%] in Abhängigkeit von der Zeit in [Tagen] für die verschiedenen Lösungen aufgetragen. Es wird deutlich, daß die bakterielle Pyritauflösungsrate bei Anwesenheit einer schwefelhaltigen Aminosäure in Konzentrationen unter  $8 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  stark beschleunigt wird. Bei Konzentrationen von  $8 \cdot 10^{-4} \text{ M}$  und  $8 \cdot 10^{-5} \text{ M}$  Cystein in der Lösung tritt keine lag-Phase mehr ein und bereits nach 10-11 Tagen wird ein Pyritkorrosionsgrad von 100 % erreicht.

### Patentansprüche

1. Verfahren zur mikrobiellen Laugung von sulfidhaltigen Materialien unter Verwendung von Mikroorganismen der Gattung *Thiobacillus*,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß die Laugungsflüssigkeit eine Aminosäure ausgewählt aus Cystein, Methionin oder deren Derivaten oder ein Gemisch dieser Verbindungen enthält.
2. Verfahren nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß die Laugungsflüssigkeit sowohl die Mikroorganismen der Gattung *Thiobacillus* als auch die Aminosäure oder deren Derivate oder ein Gemisch dieser Verbindungen enthält.
3. Verfahren nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß die Laugungsflüssigkeit die Aminosäure oder deren Derivate oder ein Gemisch dieser Verbindungen enthält und die Mikroorganismen der Gattung *Thiobacillus* der ablaufenden Flüssigkeit zugefügt werden.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß die Konzentration der Aminosäure, des Aminosäure-Derivates oder des Gemisches in der wäßrigen Laugungsflüssigkeit  $\leq 8 \cdot 10^{-3}$  M ist.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß der pH-Wert der Laugungsflüssigkeit auf 1 bis 4  
eingestellt wird, bevorzugt auf 1,5 bis 2,0.

5

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß als *Thiobacillus*-Species *T. ferrooxidans* eingesetzt wird.

10

7. Verwendung einer Aminosäure ausgewählt aus Cystein,  
Methionin oder deren Derivaten oder einem Gemisch  
dieser Verbindungen bei der mikrobiellen Laugung  
sulfidhaltiger Materialien.

15

8. Verwendung nach Anspruch 7,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß die sulfidhaltigen Materialien Sulfiderze sind,  
vorzugsweise Pyrit.

20



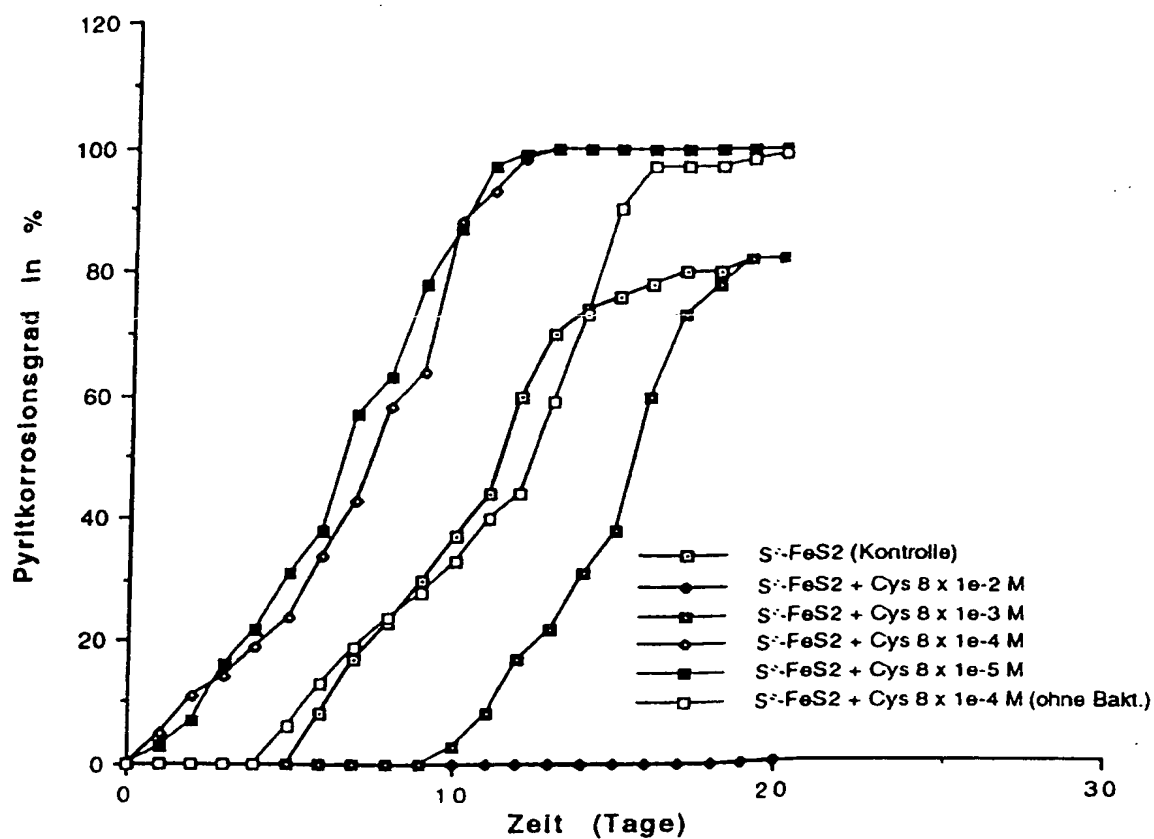


Abb. 1:

Beziehung zwischen bakterieller Pyritkorrosion, Cysteinkonzentration und Zeit der Exposition.

**THIS PAGE BLANK (USP10)**

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 99/05272

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C22B3/18

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C22B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2 829 964 A (ZIMMERLEY ET AL.) 8 April 1958 (1958-04-08) cited in the application the whole document	1-8
A	TUOVINEN O.H. ET AL.: "The uptake and assimilation of sulphate by Thiobacillus ferrooxidans" ARCHIEVES OF MICROBIOLOGY, vol. 105, no. 2, 27 October 1975 (1975-10-27), pages 123-127, XP002123627 page 124, column 2, line 40 - line 43	1-8

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

25 November 1999

Date of mailing of the international search report

10/12/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Schönwasser, D

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/05272

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2829964 A	08-04-1958	NONE	

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/05272

**A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
IPK 7 C22B3/18

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 C22B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 2 829 964 A (ZIMMERLEY ET AL.) 8. April 1958 (1958-04-08) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-8
A	TUOVINEN O.H. ET AL.: "The uptake and assimilation of sulphate by Thiobacillus ferrooxidans" ARCHIVES OF MICROBIOLOGY, Bd. 105, Nr. 2, 27. Oktober 1975 (1975-10-27), Seiten 123-127, XP002123627 Seite 124, Spalte 2, Zeile 40 - Zeile 43	1-8

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindnerischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindnerischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

25. November 1999

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

10/12/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Schönwasser, D

# INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/05272

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2829964      A	08-04-1958	KEINE	

## PCT

## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

New  
20/24/809  
5F00  
Translation

Applicant's or agent's file reference P54598PC-Zie	<b>FOR FURTHER ACTION</b> See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/EP99/05272	International filing date (day/month/year) 23 July 1999 (23.07.99)	Priority date (day/month/year) 30 July 1998 (30.07.98)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C22B 3/18		
Applicant HAHN-MEITNER-INSTITUT BERLIN GMBH		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.

2. This REPORT consists of a total of 4 sheets, including this cover sheet.

☐ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of \_\_\_\_\_ sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I ☒ Basis of the report
- II ☐ Priority
- III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV ☐ Lack of unity of invention
- V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI ☐ Certain documents cited
- VII ☐ Certain defects in the international application
- VIII ☐ Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 10 February 2000 (10.02.00)	Date of completion of this report 24 May 2000 (24.05.2000)
Name and mailing address of the IPEA/EP  Facsimile No.	Authorized officer  Telephone No.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

---



# INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP99/05272

## I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of *(Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.)*:

- ☒ the international application as originally filed.
- ☒ the description, pages 1-6, as originally filed,  
pages \_\_\_\_\_, filed with the demand,  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_,  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_.
- ☒ the claims, Nos. 1-8, as originally filed,  
Nos. \_\_\_\_\_, as amended under Article 19,  
Nos. \_\_\_\_\_, filed with the demand,  
Nos. \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_,  
Nos. \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_.
- ☒ the drawings, sheets/fig 1/1, as originally filed,  
sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the demand,  
sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_,  
sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_.

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages \_\_\_\_\_
- ☐ the claims, Nos. \_\_\_\_\_
- ☐ the drawings, sheets/fig \_\_\_\_\_

3. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP 99/05272

**V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement****1. Statement**

Novelty (N)	Claims	1-8	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1-8	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-8	YES
	Claims		NO

**2. Citations and explanations**

This report makes reference to the following document:

D1: US-A-2 829 964.

**Claim 1** is restricted in relation to D1.

In comparison with the method known from D1, the invention addresses the problem of providing a leaching method with enhanced disintegration rate which does not use any environmentally harmful additives.

The subject matter of Claim 1 is therefore novel (PCT Article 33(2)).

In order to solve said problem, the invention uses a leaching liquid containing an amino acid selected from cysteine, methionine, derivatives or mixtures of these compounds.

This solution is neither known from nor suggested by the prior art.

Consequently, the subject matter of Claim 1 also meets the inventive step requirement of PCT Article 33(3), and is also industrially applicable (PCT Article 33(4)).

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

---

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP 99/05272

**Claims 2-8** are dependent on Claim 1 and therefore also meet the PCT requirements.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

---